

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-250918

(43)Date of publication of application : 17.09.1999

(51)Int.Cl.

H01M 4/92
B01J 23/46
H01M 4/88
H01M 8/02
H01M 8/10

(21)Application number : 10-357923

(71)Applicant : DEGUSSA AG

(22)Date of filing : 16.12.1998

(72)Inventor : AUER EMMANUEL DR
BEHL WALTER
LEHMANN THOMAS DR
STENKE UDO

(30)Priority

Priority number : 97 19756880 Priority date : 19.12.1997 Priority country : DE

(54) PLATINUM/RUTHENIUM ALLOY CATALYST, ITS MANUFACTURE, GAS DIFFUSION ELECTRODE, MEMBRANE ELECTRODE UNIT, AND PROTON CONDUCTIVE POLYMER MEMBRANE FOR PEM FUEL CELL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve resistance against carbon monoxide by using alloy grains having the average crystal size of a specific value, and forming an electric conductivity carrier material with carbon black, graphitized carbon black, graphite or activated carbon.

SOLUTION: Alloy grains having the average crystal size of 0.5-2 nm are used for this alloy catalyst, e.g. a Pt/Ru alloy catalyst having alloy grains of 2 nm or below has very good CO resistance up to the carbon monoxide concentration of 150 ppm in combustion gas, however the electrochemical activity of the catalyst deteriorates when the grain size becomes below 0.5 nm. The carbon monoxide adsorbed to platinum atoms is brought into contact with ruthenium atoms during the diffusion process on the alloy grains, it is oxidized into carbon dioxide under its existence, and the platinum surface can be effectively regenerated. The ratio of platinum/ruthenium alloy grains is set to the concentration of 10-50 wt.% against the total weight of the alloy catalyst.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-250918

(43)公開日 平成11年(1999) 9月17日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	F I
H 0 1 M 4/92		H 0 1 M 4/92
B 0 1 J 23/46	3 0 1	B 0 1 J 23/46 3 0 1 M
H 0 1 M 4/88		H 0 1 M 4/88 K
8/02		8/02 P
8/10		8/10
審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 6 頁)		

(21)出願番号	特願平10-357923	(71)出願人	590002378 デグッサ アクチェンゲゼルシャフト ドイツ連邦共和国 フランクフルト アム マイン ワイスフラウエンストラーセ 9
(22)出願日	平成10年(1998)12月16日	(72)発明者	エマヌエル アウアー ドイツ連邦共和国 フランクフルト レン パーンシュトラーセ 50
(31)優先権主張番号	1 9 7 5 6 8 8 0 . 7	(72)発明者	ヴァルター ベール ドイツ連邦共和国 メムプリス ヴォムブ ルクシュトラーセ 27
(32)優先日	1997年12月19日	(74)代理人	弁理士 矢野 敏雄 (外3名)
(33)優先権主張国	ドイツ (D E)		
		最終頁に続く	

(54)【発明の名称】 白金／ルテニウム合金触媒、その製造方法、およびガス拡散電極、膜電極ユニットならびにP E M燃料電池用のプロトン伝導性ポリマー膜

(57)【要約】

【課題】 一酸化炭素に対して改善された耐性を有する、担体上の白金／ルテニウム合金触媒を提供する。

【解決手段】 合金粒子が平均的な結晶の大きさ0.5～2nmを有することを特徴とする、粉末形の電気伝導性担体材料上に微細に分散された合金粒子を含有する白金／ルテニウム合金触媒を使用する。

【効果】 一酸化炭素、窒素および酸素を含有する燃焼ガスでの運転にとって適切であり、かつ高い電流密度でできる限りわずかな電圧低下を有する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 粉末形の電気伝導性担体材料上に微細に分散した合金粒子を含有する白金／ルテニウムの合金触媒において、合金粒子が0.5～2nmの平均的な結晶の大きさを有することを特徴とする、白金／ルテニウムの合金触媒。

【請求項2】 電気伝導性担体材料がカーボンブラック、黒鉛化カーボンブラック、グラファイトまたは活性炭からなる、請求項1記載の合金触媒。

【請求項3】 白金およびルテニウムの割合が、合金触媒の全重量に対して10～50重量%である、請求項1記載の合金触媒。

【請求項4】 請求項1記載の合金触媒の製造方法において、電気伝導性担体材料を溶剤中に懸濁させ、かつ界面活性剤により安定させた予備成形バイメタル白金／ルテニウムの合金コロイドの添加により20～110℃に高めた温度で合金粒子を用いて被覆し、懸濁液の液相から溶剤を除去し、洗浄し、かつ不活性ガス下で200～400℃の温度で焼することにより活性化することを特徴とする、合金触媒の製造方法。

【請求項5】 テトラヒドロフラン、ジグリムまたは炭化水素の群からの有機溶剤を使用する、請求項4記載の方法。

【請求項6】 合金コロイドが両親媒性ベタインの群からの親水性界面活性剤により安定化されており、かつ担体材料上にコロイドを施与するために水性溶剤を使用する、請求項4記載の方法。

【請求項7】 PEM燃料電池のアノード側のための、疎水性の電気伝導性支持体材料上に多孔質の触媒層を有するガス拡散電極において、触媒層が請求項1記載によるバイメタル合金触媒を有することを特徴とする、ガス拡散電極。

【請求項8】 アノード側およびカソード側にプロトン伝導性ポリマー膜およびガス拡散電極を有するPEM燃料電池のための膜電極ユニットにおいて、アノード側に請求項7記載のガス拡散電極を有することを特徴とする、膜電極ユニット。

【請求項9】 アノード側およびカソード側に触媒層を1つずつ有するPEM燃料電池のためのプロトン伝導性ポリマー膜において、該触媒層がアノード側に請求項1記載の触媒を有することを特徴とする、プロトン伝導性ポリマー膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、粉末形の電気伝導性担体材料上に微細に分散した合金粒子を有する、白金／ルテニウムの合金触媒に関する。該触媒は特にポリマー電解質膜を有する燃料電池のアノード触媒として適切である。

【0002】 燃料電池は原則としてガスで作動する電池

であり、その際、水素と酸素との反応から得られるエネルギーを直接電気エネルギーに変換する。本発明は、燃料電池のための触媒の製造、特にPEM燃料電池（PEM=ポリマー電解質膜(polymer electrolyte membrane)）のための白金および白金合金をベースとする担体付触媒の製造を記載する。前記のタイプの燃料電池は、その高いエネルギー密度および丈夫さのために電動機で作動する自動車のための電力源として重要性を増してきている。

【0003】 燃料電池は従来の燃焼機械に比べて、極めて高い効率と同時に極めて低い放出を有している。燃焼ガスとして水素を使用すると、唯一の放出物として電池のカソード側に水が生じる。このような駆動装置を有する自動車はZEV（ゼロ放出自動車(Zero Emission Vehicle)）と称する。

【0004】 しかし、水素は現時点ではまだ高価でありかつ貯蔵の際、および自動車のタンク注入の際に問題がある。前記の理由から、水素を直接自動車の車内でメタノールの改質により製造する方法が重要性を増してきている。自動車内に貯蔵されるメタノールは、200～300℃の水蒸気改質プロセスで水素が多く含有されている燃焼ガス中で二酸化炭素および副次的な成分として一酸化炭素に変換される。シフト反応による一酸化炭素の反応、優先酸化（PROX）またはその他の浄化方法の後に、前記の燃焼ガスを直接PEM燃料電池のアノード側に供給する。改質ガスは、理論的に水素75体積%および二酸化炭素25体積%からなる。しかし実地では前記のガスはさらに窒素、酸素、および浄化の度合いに応じて、変動量の一酸化炭素を（1体積%まで）含有している。

【0005】 PEM燃料電池のアノード側およびカソード側の触媒として白金および白金合金をベースとする触媒を使用する。これは導電性担体材料（大抵はカーボンブラックまたはグラファイト）上に析出させた微細な貴金属粒子からなる。貴金属の含有量は、触媒の全重量に対して10～50重量%である。

【0006】 従来の白金触媒は一酸化炭素による被毒に対して極めて敏感であり、従ってアノード触媒の被毒による燃料電池の性能の損失を防止するために、燃焼ガスの一酸化炭素含有量を10ppm以下に低下させなくてはならない。このことは特に、70～100℃の低い作業温度と共に特に一酸化炭素による被毒に対して敏感なPEM燃料電池に該当する。

【0007】 本発明は、一酸化炭素による被毒に対して高い抵抗性を有する、バイメタル白金／ルテニウム合金触媒をベースとする担体付触媒の製造方法に関する。改質ガスの、100ppmを越える一酸化炭素含有量は可能であり、かつ実質的にPEM燃料電池の顕著な性能損失につながらない。

【0008】 このような新規の触媒をPEM燃料電池の

アノード側に使用することにより、一酸化炭素を燃焼ガスから除去するために必要なプロセス工程の数を減少することができる。このことはシステムコストの顕著な低下、システム効率の改善ならびに全システムの縮小化につながる。新規の触媒は従って自動車におけるPEM燃料電池の導入にとって極めて重要である。

【0009】一酸化炭素による白金触媒の被毒の問題は以前から公知である。一酸化炭素は、その特殊な分子構造により白金の表面に吸着され、かつこうして燃焼ガスの水素分子が白金の触媒活性有心に接近することを妨害する。

【0010】水の添加により、吸着された一酸化炭素を酸化して二酸化炭素にし、かつ次いで触媒表面から除去することができる。一酸化炭素による被毒に対する白金触媒の耐性を、白金とその他の金属との合金またはドーピングにより改善することもまた公知である。

【0011】EP0501930B1は、例えばリン酸燃料電池(PAFC:Phosphoric Acid Fuel Cell)のアノード触媒として白金、ニッケル、コバルトおよびマンガンからなる四元合金を記載しており、該合金はリン酸燃料電池の160~200℃の高い運転温度の際に一酸化炭素に対して良好な耐性を有する。合金粒子は約3nmの大きさを有する。リン酸燃料電池の高い運転温度の際に特に、最初からPEM燃料電池の低い運転温度の場合よりもわずかな一酸化炭素が金属表面に吸着される傾向がある。ニードラッハ(L.W. Niedrach et al., J. Electrochemical Techn. 5, 1967, 318頁)は、硫酸燃料電池のためのCO耐性アノード触媒としてPt/Ru触媒の使用を記載している。前記の材料は、高い比表面積を有する微細なPt/Ru合金粉末からなる。これらはいわゆるADAMSプロセスにより、塩化白金、ルテニウムおよび硝酸ナトリウムからなる溶融物中500℃で製造される。製造の際の高温のために前記の触媒はPt/Ru合金として存在する。該材料は担体上に固定されておらず、かつこのために担体付触媒ではない。PEM燃料電池中でのその使用に関しても記載されていない。

【0012】EP0549543B1は、2nmより下の平均粒径を有する高分散性金属粒子を含有する担体付触媒の製造方法を記載している。該方法は、担体材料の懸濁液中で還元剤により一酸化炭素の存在下で金属イオンを還元し、かつ同時に担体上に析出させることからなる。存在する一酸化炭素は、析出する金属粒子に吸着され、ひいてはその他の粒子の成長を妨げる。析出を行った後で、触媒を洗浄し、かつ100℃より低い温度で還元雰囲気下で乾燥させる。この場合、一酸化炭素は脱着される。例4には、白金/ルテニウム粒子の平均粒度1.7nmを有する、炭素上の白金/ルテニウム触媒の製造が記載されている。しかし前記の触媒は合金触媒ではない。というのも析出中の金属粒子上への一酸化炭素の吸着は、合金の形成を妨げるからである。100℃ま

でのその後の温度処理によってもまた、合金は形成されない。一酸化炭素含有改質ガスを有するPEM燃料電池中でアノード触媒として使用する際の前記触媒の特性に関する記載はない。

【0013】最近では担体材料上の白金/ルテニウム合金触媒が市販されている。これは貴金属負荷5~40重量%およびPt/Ru原子比1:1を有するPt/Ru合金触媒である。前記の触媒は、XRDにより検出可能な均一な合金層を有する。前記の触媒の調査により、特に燃焼ガス中に一酸化炭素濃度100ppm以上および残りの酸素の場合に、一酸化炭素に対する不十分な耐性が生じる。

【0014】イワセ(M. Iwase)およびカワツ(S. Kawatsu)から、最近の論文でCO耐性アノード触媒の開発に関して報告されている(M. Iwase und S. Kawatsu, Electrochemical Society Proceedings, Volume 95-23, 12頁)。前記の文献では、Pt/Ru合金触媒で最良の結果が達成され、その際、合金の形成は特殊な温度処理により得られている。しかし電流密度0.4A/cm²での電圧低下は、CO含有量100ppmで、まだ約200mVであった。このことは実地の運転にとってまだ高すぎる。これに対して合金になっていないPt/Ru触媒では、さらに劣った結果が達成された。

【0015】被毒に対する耐性に関するルテニウムのプラスの作用は、酸素がある場合にルテニウムの存在下で一酸化炭素が酸化されて二酸化炭素になることに起因し、該二酸化炭素は一酸化炭素よりもわずかな金属表面への吸着傾向を示す。

【0016】

【発明が解決しようとする課題】従って本発明の課題は、一酸化炭素に対して改善された耐性を有する、担体上の白金/ルテニウム合金触媒を提供することである。該触媒は、一酸化炭素、窒素および酸素を含有する燃焼ガスでの運転にとって適切であり、かつ燃焼ガスの一酸化炭素含有量が100ppmより多い場合にでさえ、高い電流密度でできる限りわずかな電圧の低下を示すものである。

【0017】

【課題を解決するための手段】前記課題は、粉末形の電気伝導性担体材料上に微細に分散した合金粒子を含有する白金/ルテニウム合金触媒により解決される。該合金触媒は、合金粒子が平均的な結晶の大きさ0.5~2nmを有することを特徴とする。

【0018】意外にも、Pt/Ru合金触媒は、合金粒子が2nmよりも小さい場合、燃焼ガス中の一酸化炭素濃度が150ppmまでは極めて良好なCO耐性を有することが判明した。しかし粒度が0.5nmを下回ると触媒の電気化学活性が低下するので、より小さな粒子は触媒中での使用にとって重要ではない。

【0019】本発明による合金触媒の、改善された一酸

化炭素耐性の原因は、まだ完全に解明されていない。合金粒子が異なった表面範囲を有することにより説明することが可能であるかもしれない。例えば実質的に白金原子により形成され、ひいては一酸化炭素により被毒する表面範囲が存在する。その他に、ルテニウム原子から形成される、別の表面範囲が存在する。合金粒子上での拡散工程により、白金原子に吸着された一酸化炭素がルテニウム原子と接触し、かつここでその存在下に酸化されて二酸化炭素になる。本発明による触媒の合金粒子は小さいので、前記の拡散工程がすでにPEM燃料電池の低い運転温度でもしばしば十分に行われるため、白金表面の効果的な再生が可能である。

【0020】従って一酸化炭素の酸化速度を決定する工程は、ルテニウム表面上での酸素との反応ではなく、結晶表面上での白金原子からルテニウム原子への一酸化炭素の拡散である。

【0021】触媒のための電気伝導性担体材料として、比表面積(BET表面積、DIN66132により測定)約40~1500m²/gを有するカーボンブラック、グラファイトまたは活性炭を使用することができ、前記の担体上に白金/ルテニウム合金粒子を、触媒の全重量に対して10~50重量%の濃度で施与する。白金/ルテニウムの原子比は、1:4~4:1、しかし有利には1:1である。

【0022】本発明による触媒を製造するために、合金粒子は2nmより小さい平均粒度を有する高分散形で担体上に施与しなくてはならない。前記のわずかな粒度は、従来の含浸方法で得るのが難しい。さらに、本当の合金が形成されることを保証しなくてはならない。このことは通常、800℃以上900℃までの温度での温度処理により達成される。しかし前記の高い温度は、析出した金属粒子の粗大化につながり、かつ従って本発明による触媒を得ることが不可能になる。

【0023】本発明によれば、予備成形され、界面活性剤で安定化した白金/ルテニウム合金コロイドを用いた含浸により、担体材料上での貴金属の析出を行う。バイメタル合金コロイドの製造は、EP423627B1およびDE4443705A1に記載されている。

【0024】EP423627B1によれば、合金コロイドを製造するために、相応する金属の塩を単独で、またはテトラアルキルアンモニウムトリオルガノヒドロボレートとの混合物として、テトラヒドロフラン(THF)中で水素の存在なしで反応させる。形成された合金コロイドは濾過により反応溶液から分離し、かつ極めて容易に不活性の有機溶剤、例えばTHF、ジグリムまたは炭化水素中に再度分散させることができる。

【0025】DE4443705A1は、界面活性剤で安定化した水溶性の合金粉末の製造を記載している。このために、金属塩を一連の両親媒性ベタインからの強親水性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、脂肪アルコー

ルーポリグリコールエーテル、ポリオキシエチレン-炭水化物-脂肪アルキルエステルおよび/またはアニオン性界面活性剤および/または両親媒性糖界面活性剤(sugar surfactant)の存在下で、THF、アルコールまたは直接水中で化学的な還元剤、例えば水素化物、水素またはアルカリ金属ギ酸塩と0~100℃で反応させ、かつ引き続き単離する。こうして得られた合金コロイドは水溶性である。本発明の目的にとって、温度処理によるその容易な分解性のため、有利には両親媒性ベタイン、例えば3-(N,N-ジメチルドデシルアンモニオ)-プロパンスルホネート、ラウリルジメチルカルボキシメチルアンモニウムベタインまたはココアミドプロピルベタイン(cocoamidopropyl betaine)を使用する。

【0026】含浸後に、得られた製品を適切な溶剤で洗浄する。コロイド粒子の安定化界面活性剤の被覆は、か焼により除去し、このことは同時にPEM燃料電池でアノード触媒として使用するために触媒を活性化させる。

【0027】従来の方法で、高温でか焼することにより製造されるPt/Ru合金触媒に対して、担持させ、予備成形されたコロイドは、改善された貴金属分散度ならびにより小さな合金粒子を有するのみでなく、該触媒は、より高い入手可能な貴金属表面の結果として極めて良好なCO耐性により優れている。

【0028】例えば両方の金属の従来の合金触媒の場合、合金形成にとって必要な温度により貴金属粒子が強く粗大化し、ならびに白金およびルテニウムの格子位置が交代する。このことによりルテニウムの一部は粒子表面で使用されない。両方の効果は、アノードガス中で100ppmより大きい一酸化炭素濃度を有する改質油/空気の条件下での電気化学的フルセル試験の性能データの低下をもたらす。

【0029】本発明によるPt/Ruコロイド触媒を製造する際の種々の措置により、バイメタルコロイド粒子が担体上に高い分散度で存在し、かつ予備成形した合金粒子の粗大化がおこらないということが保証される。

【0030】例えばコロイド粒子の析出の際の温度は、使用される溶剤に依存して20~110℃に維持され、かつ添加速度の最適化、攪拌および電解質の使用による拡散の制限の低下により、バイメタルコロイド粒子の高分散性の分配が達成される。濾過または蒸留により溶剤を除去した後、有利には触媒を真空中で乾燥させる。不活性ガス下に200~400℃の温度で触媒をか焼することにより、まだ付着している保護コロイドを残らず除去し、かつ触媒を活性化する。

【0031】該触媒は、燃料電池の種々の部材の製造のために使用される。例えば、疎水性の電気伝導性支持体材料上に多孔質の触媒層を有するガス拡散電極を製造することができる。このために該触媒をNAFION[®]の溶液を使用してインクに加工し、かつ前記の形で導電性の疎水性カーボン紙(東レ社、TGC90)上に施与

10

20

30

40

50

する。貴金属でのカーボン紙の被覆は、通常は貴金属 $0.01 \sim 0.5 / \text{cm}^2$ 、有利には貴金属 $0.2 \text{ mg} / \text{cm}^2$ である。

【0032】前記のガス拡散電極を用いていわゆる膜電極ユニットを調製することができ、これはプロトン伝導性ポリマー膜およびガス拡散電極をアノード側およびカソード側に有し、その際、アノード側のために上記のガス拡散電極を使用する。

【0033】燃料電池のための別の部材として、アノード側およびカソード側にそれぞれ触媒層を1つ有するプロトン伝導性ポリマー膜を製造することができ、その際アノード側の触媒層は、本発明による触媒をすでに上記の濃度で含有している。

【0034】

【実施例】本発明をより良好に理解するために以下の例を用いる。例中で製造される触媒をX線分光分析法(XRD)および透過電子顕微鏡(TEM)を用いて特徴付ける。引き続き該触媒をガス拡散電極および膜電極ユニット(MEE)に加工し、その際、触媒をMEEのアノード側に使用した。

【0035】CO耐性の測定は、 25 cm^2 のセル形式を有するPEM燃料電池で行った。燃焼ガスとして、水素50体積%、窒素10体積%、二酸化炭素20~25%で、 150 ppm までの一酸化炭素および5体積%までの酸素分を有する組成の模擬メタノール改質ガスを使用した。規定量の一酸化炭素の計量供給後に生じる電圧低下 ΔU (mV)は、触媒のCO耐性の尺度を表す。前記の電圧低下が小さければ小さいほど、それだけ触媒のCO耐性は良好である。本発明による触媒は、通常、市販の触媒の比較値よりも明らかに良好な ΔU 値を示す。

【0036】例1：貴金属含有量20重量%および白金/ルテニウムの原子比1:1を有する本発明による白金/ルテニウムコロイド触媒の製造を以下に行った。

【0037】トルエン2100ml中のPt/Ruコロイド(Pt/Ruの原子比1:1、コロイド中のPtの割合:6.5重量%、EP423627B1、例10により、PtCl₄およびRuCl₃からTHF中のテトラブチルアンモニウムトリエチルヒドロボレートを用いて製造)56.5gの溶液に、窒素を導入しながらアセトンおよびトルエンをそれぞれ500ml添加し、かつ攪拌下にCabot社のVulcan XC-72 2.25gを懸濁させた。まず室温で30分、引き続き50℃で同様に30分攪拌した。触媒を濾過し、トルエン/アセトン(1:1)100mlで洗浄し、かつ80℃で真空乾燥した。引き続き触媒を350℃で窒素を導入しながら1時間焼した。

【0038】触媒のXRDスペクトルは、約40°(2シータ)でシフトした白金の(110)の反射を示し、このことはルテニウムとの合金形成を示唆してい

る。これに対して2シータ=44°ではルテニウムの(111)の反射は認識できなかった。白金/ルテニウム微結晶の結晶の大きさは、約1.1nmであり、格子定数は0.388nmであった。

【0039】例2：本発明による、貴金属含有量20重量%および白金/ルテニウムの原子比1:1を有するもう1つの白金/ルテニウムコロイド触媒を以下の通りに製造した。

【0040】Cabot社のVulcan XC-72 16.5gを、トルエン1000ml中に懸濁させ、かつトルエン1000ml中の例1からのPt/Ruコロイド40.0gの溶液を窒素を導入しながら室温で添加した。まず加熱して60分還流させ、かつ溶剤を真空中50℃で除去した。その後、触媒をアセトン100mlで洗浄し、かつ80℃で真空乾燥した。引き続き窒素を導入しながら350℃で1時間触媒を焼した。

【0041】前記の触媒のX線分析は、同様にPt/Ru合金の存在を示し、微結晶の大きさは1.8nm、格子定数は0.388nmであった。

【0042】比較例1：以下の適用例のために、市場で入手可能な、E-Tec社の貴金属含有量20重量%およびPt/Ruの原子比1:1を有するPt/Ru担体付触媒を使用した。

【0043】前記の触媒のエックス線分析(XRD)は、例1および2と同様にPt/Ru合金の存在を示していた。しかしPt/Ru微結晶の結晶の大きさは2.7nmであった。

【0044】適用例：前記の例の触媒をそれぞれNAFION[®]の溶液を使用してインクに加工し、かつこの形で導電性で疎水性のカーボン紙(東レ社、TGC90)の上に施与した。被覆はいずれの場合も貴金属 $0.2 \text{ mg} / \text{cm}^2$ であった。こうして製造したアノードを、イオン伝導性膜(Nafion[®]117)およびカソード電極(被覆Pt $0.3 \text{ mg} / \text{cm}^2$)と一緒に熱間圧縮し、かつこうして膜電極ユニット(MEE)を製造した。

【0045】電気化学的な性能データの測定は、PEMの単一電池(常圧運転、温度75℃)内で行い、その際に電流密度を $0.5 \text{ A} / \text{cm}^2$ に調整した。

【0046】以下の組成を有する燃焼ガスを選択した：水素58体積%、窒素15体積%、二酸化炭素24体積%、酸素3体積%。

【0047】燃焼ガスの一酸化炭素含有量を 100 ppm に、および第二の測定列では 120 ppm に調整した。その際に測定された電圧低下 ΔU は、一酸化炭素の添加なしでの測定と比較して第1表に記載されている。

【0048】

【表1】

第1表:

例	100 ppm CO ΔU [mV]	120 ppm CO ΔU [mV]
B1	18	27
B2	16	37
V1	80	128

*【0049】比較触媒V1でのPEM燃料電池は、最も高い電圧低下を示している。燃焼ガスの一酸化炭素の高い含有量で最も少ない電圧低下を、例1による触媒を有するPEM燃料電池は示しており、これは最も小さい合金粒子を有する（比較触媒の2.7nmに対してわずか1.1nmである）。

*

フロントページの続き

(72)発明者 トーマス レーマン
ドイツ連邦共和国 ランゲンゼルボルト
シュベッサルトシュトラッセ 47

(72)発明者 ウド シュテンケ
ドイツ連邦共和国 マイナシャフ ティル
ズィター シュトラッセ 3